

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月16日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/079800 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 21/027, G03F 7/038, 7/20

業株式会社内 Kanagawa (JP). 吉田 正昭 (YOSHIDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002747

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 6 号 東京俱楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2004年3月4日 (04.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:

特願2003-057608 2003年3月4日 (04.03.2003) JP

特願2003-132289 2003年5月9日 (09.05.2003) JP

特願2003-300665 2003年8月25日 (25.08.2003) JP

特願2004-039772 2004年2月17日 (17.02.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 充 (SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 脇屋 和正 (WAKIYA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 岩下 淳 (IWASHITA, Jyun) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: IMMERSION LIQUID FOR IMMERSION EXPOSURE PROCESS AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING SUCH IMMERSION LIQUID

(54) 発明の名称: 液浸露光プロセス用浸漬液および該浸漬液を用いたレジストパターン形成方法

(57) Abstract: An immersion liquid for immersion exposure process wherein a resist film is exposed through a liquid is disclosed. The immersion liquid is composed of a fluorine-containing liquid that is transparent to the exposure light used for the exposure process and has a boiling point of 70-270°C. A resist pattern forming method which comprises a step wherein such an immersion liquid is directly placed on a resist film or a protective film is also disclosed. The immersion liquid prevents changes of properties in both of the resist film and the liquid during the immersion exposure process, thereby enabling to form a high-resolution resist pattern through immersion exposure.

(57) 要約: 液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセス用浸漬液であって、露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70~270°Cであるフッ素系液体から構成されている浸漬液、及びそれをレジスト膜又は保護膜上に直接配置する工程を含むレジストパターン形成方法。液浸露光中のレジスト膜等の膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とする。

WO 2004/079800 A1

BEST AVAILABLE COPY

明細書

液浸露光プロセス用浸漬液および

5 該浸漬液を用いたレジストパターン形成方法

技術分野

本発明は、液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、
リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜
10 上に空気より屈折率が大きい所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜
を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成の液浸露光
プロセスに用いて好適な前記液体（以下、浸漬液と記す）、および該浸漬液を用
いたレジストパターン形成方法に関するものである。

15 背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造
には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、
リソグラフィー工程におけるレジストパターンにも微細化が要求されている。

現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が 90
20 nm 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後
はさらに微細なパターン形成が要求される。

このような 90 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置
とそれに対応するレジストの開発が第 1 のポイントとなる。露光装置においては、
F2 レーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X 線等の光源波長の短波長化やレ
25 ズの開口数 (NA) の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げても焦点深度幅が低下するという問題がある。

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光
5 (リキッドイメージンリソグラフィー) 法という方法が報告されている (例えば、非特許文献 1 (J. Vac. Sci. Technol. B (1999) 17 (6) p3306-3309)、非特許文献 2 (J. Vac. Sci. Technol. B (2001) 19 (6) p2353-2356)、非特許文献 3
(Proceedings of SPIE Vol. 4691 (2002) 4691 p459-465))。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定
10 厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液体 (浸漬液) を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率 (n) のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もない。

15 このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

発明の開示

20 しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、使用する浸漬液としては、純水や脱イオン水などの不活性水、およびパーカルオロエーテルとが提案され、コストや取り扱いの容易性などから不活性水が有望視されているが、露光時にレジスト膜が直接に浸漬液に接触するので、レジスト膜は液体による侵襲を受けることになる。したがって、従来使用してきたレジスト組成物をそのまま適用可能か否かを検証する必要がある。

現在慣用のレジスト組成物は、露光光に対する透明性を有することという最重要必須特性から可能な樹脂が既に広範に検討されて確立された組成物である。本

発明者等は、このような現在提案されているレジスト組成物のうち、そのままの組成で、あるいは組成を若干調整をすることによって、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が得られないかを実験検討した。その結果、実用上、期待のできるレジスト組成物が存在することが判明した。その一方で、液浸露光では、
5 液による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト組成物でも、通常の空気層を介した露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。このようなレジスト組成物は、多くの開発資源を費やして確立された組成物であり、露光光に対する透明性、現像性、保存安定性等の様々なレジスト特性に優れた組成物であり、かかるレジスト組成物
10 には浸漬液に対する耐性のみが劣るというものが、多数存在する。

なお、前述の液浸露光に適するレジスト膜を用いた場合であっても、液浸露光を行った場合、空気層を介した露光に比べて、幾分品質および良品收率が落ちることも確認されている。

なお、前述の従来のレジスト膜の液浸露光適性は、次のような液浸露光方法に
15 対する分析を踏まえて、評価したものである。

すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液浸露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬液に対するレジスト膜からの影響、
(iii) 浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

20 (i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかに、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能に
25

は、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶け出して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

(iii) の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液による変質程度を確認することによって、把握できる。

このような分析に基づき、前述の現在提案されているレジスト膜の液浸露光適性を、「露光後に浸漬液（純水）のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試

験（以下、「評価試験1」と記す）により、確認した。なお、露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の「2光束干渉露光法」を用いて、実際の製造工程をシミュレートした評価試験（以下、「評価試験2」と記す）により、確認した。さらにレジスト膜と
5 浸漬液との関係について、極微量な膜厚変化を測定する方法として、水晶振動子法（水晶天秤：Quarts Crystal Microbalanceによる重量変化に基づいて膜厚を検出する膜厚測定法）による評価試験（以下、「評価試験3」と記す）により、確認した。

上述のように、液浸露光に適するレジスト膜を新たに製造するには、多くの開
10 発資源を必要とすることが確実である反面、現在提案されているレジスト組成物のうちには、そのままの組成で、あるいは組成に若干の調整をすることによって、品質上幾分かの劣化は生じるもの、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が存在すること、その一方で、液浸露光では、浸漬液（純水）による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト膜でも、通常の空気層を介した
15 露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、多くの開発資源を費やして確立した従来のレジスト組成物から得られるレジスト膜を液浸露光にも準用できる技術を提供することを課題とするものであり、具体的には、液
20 浸露光法に用いる浸漬液として、水を用いず、露光光に対して透明で、露光工程における温度条件下での揮発が少なく、かつ、露光後のレジスト膜からの除去が容易な特性を有する液体を用いることによって、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体自身の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とすることを課題とするものである。

25 前記課題を解決するために、本発明に係る液浸露光プロセス用浸漬液は、前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系溶剤から構成されていることを特徴とする。

また、本発明に係るレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成されている浸漬液を、前記レジスト膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。
5

また、本発明に係る第2のレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程、前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成されている浸漬液を、前記保護膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。
10
15

なお、前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きい所定厚さの液体を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものが好適である。

20 本発明によれば、慣用のどのようなレジスト組成物を用いてレジスト膜を構成しても、液浸露光工程においてレジストパターンのT-トップ形状化、レジストパターンの表面の荒れ、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを得ることができる。また、レジスト膜上に保護膜を形成し、該保護膜上に本発明の浸漬液を設けた場合でも、優れたレジストパターンを形成できる。
25

従って、本発明の浸漬液を用いると、液浸露光プロセスを用いたレジストパターンの形成を効果的に行うことができる。

図面の簡単な説明

図1は、浸漬時間に対するレジスト膜の膜厚値の変動を示すグラフである。

図2は、浸漬時間に対するレジスト膜の膜厚値の変動を示すグラフである。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明にかかる浸漬液は、前述のように、液浸露光プロセスに用いる露光光に
対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成される。

このような特性のフッ素系液体から構成される浸漬液は、(i) 慣用の全ての
10 レジスト組成物から形成したレジスト膜に対して不活性であり、レジスト膜を変
質させない、(ii) レジスト膜の成分を溶出させることができないため、露光の前後
を通して浸漬液自身の成分を常に一定に保つことができ、露光光に対する屈折率
を一定に維持し、安定した良好な露光光路を提供することができ、(iii) 沸点
が70°C以上であるので、室温近辺で行う露光工程において、液の揮発による浸
15 漬液自身の成分比の変動や、液面レベルの変動を防止することができ、安定した
良好な露光光路を維持することを可能にし、(iv) 沸点が270°C以下であるの
で、液浸露光を終了した後のレジスト膜からの浸漬液の除去を簡便な方法、例え
ば、室温乾燥、スピンドライ、加熱乾燥、窒素プロー等の手段により容易かつ十
分に行うことができる、という優れた効果を提供できる。また、上記浸漬液は、
20 酸素、窒素等の気体に対する溶解性が高いことから、リソグラフィーに悪影響を
及ぼすマイクロバブル、あるいはナノバブルなどの発生を、効果的に抑制し得る。

本発明の浸漬液に好適なフッ素系液体は、前述のように、沸点が70～27
0°Cであり、より好ましくは、沸点が80～220°Cである。このようなフッ素
系液体としては、具体的には、パーフロオロアルキル化合物を挙げることができ、
25 このパーフロオロアルキル化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル化合
物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチルーテトラヒドロフラン）（沸点102°C）のようなパーフルオロアルキル環式エーテルを挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリプロピルアミンN（C₃F₇）₃（沸点130°C）、パーフルオロトリブチルアミンN（C₄F₉）₃（沸点174°C）、パーフルオロトリペンチルアミンN（C₅F₁₁）₃（沸点215°C）、パーフルオロトリヘキシルアミンN（C₆F₁₃）₃（沸点約255°C）等を挙げができる。
中でもフッ素系液体中の水素濃度を10ppm以下まで高純度化したものが、レジスト膜の溶解や膨潤が小さく、またレジスト膜から各種成分の滲出が小さく、好みしい。

また、これらの中でも露光光に対する吸収が小さく、液浸液として適度な揮発性を有するものがこのましい。このようなものとしてはパーフルオロトリプロピルアミン、パーフルオロトリブチルアミンが好ましい。

なお、前述のように、液浸露光に関する先行技術文献である非特許文献において、浸漬液としてパーフルオロアルキルポリエーテルが提案されているが、本発明者等は、本発明をなすに当たって、前述の開発上の観点から、このパーフルオロアルキルポリエーテルの各種市販品について、浸漬液としての実用性を検討した。その結果、本発明者等が、浸漬液の特性として必須と判断した因子の一つである沸点が270°C以下であるものが多く、そのために、露光終了後に行う浸漬液の除去が少なくとも前記した簡便な方法では、十分に行うことができず、その浸漬液の残留物のためにレジストパターンの形成が不可能になることを確認した。

また、これらのパーフルオロアルキルポリエーテルは、その分子量の分散度が大きく、このような特性は露光光の屈折率の安定化を阻害する要因となり、ひいては、露光条件の光学的安定性を阻害する原因となり得る。

本発明の浸漬液は、分子量の分散度は比較的小さいものと考えられ、かかる光学的安定性をも阻害しない点から好適な液体であると推測される。

本発明において使用可能なレジスト膜は、従来慣用のレジスト組成物を用いて得られたあらゆるレジスト膜が使用可能であり、特に限定して用いる必要はない。この点が本発明の最大の特徴でもある。

前述のように、本発明液浸露光プロセスに用いられるレジスト組成物としては、
5 慣用のポジ型レジスト、ネガ型ホトレジスト用のレジスト組成物を使用することができる。これらの具体例を以下に例示する。

まず、ポジ型ホトレジスト組成物に用いられるベースポリマー（樹脂成分）としては、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、シルセスキオキサン系樹脂、フッ素含有ポリマー等が用いられる。

10 前記アクリル系樹脂としては、例えば、酸解離性溶解抑制基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a 1）を有し、この構成単位（a 1）以外の他の（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位をも含めて、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%（100 モル%が最も好ましい）含む樹脂が好ましい。

15 また、前記樹脂成分は、解像性、耐ドライエッティング性、そして、微細なパターンの形状を満足するために、前記（a 1）単位以外の複数の異なる機能を有するモノマー単位、例えば、以下の構成単位の組み合わせにより構成される。

すなわち、ラクトン単位を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、（a 2）または（a 2）単位という。）、アルコール性水酸基含有多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、（a 3）または（a 3）単位という。）、前記（a 1）単位の酸解離性溶解抑制基、前記（a 2）単位のラクトン単位、および前記（a 3）単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位（以下、（a 4）または（a 4）単位という）などである。

25 これら（a 2）、（a 3）および／または（a 4）は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。好ましくは、（a 1）と（a 2）、（a 3）および（a 4）から選択される少なくとも一つの単位を含有していることにより、

解像性およびレジストパターン形状が良好となる。なお、(a 1)～(a 4) 単位の内、それぞれについて、異なる単位を複数種併用してもよい。

そして、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位は、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位のモル数の合計に対して、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位を 10～85 モル%、好ましくは 20～80 モル%、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を 15～90 モル%、好ましくは 20～80 モル%となるように用いると好ましい。

ついで、上記 (a 1)～(a 4) 単位について詳細に説明する。

(a 1) 単位は、酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。この (a 1) における酸解離性溶解抑制基は、露光前は樹脂成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は発生した酸の作用により解離し、この樹脂成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ) アクリル酸のカルボキシル基と、環状または鎖状の第 3 級アルキルエステルを形成する基、第 3 級アルコキシカルボニル基、または鎖状アルコキシアルキル基などが広く知られている。

前記 (a 1) における酸解離性溶解抑制基として、例えば、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を好適に用いることができる。

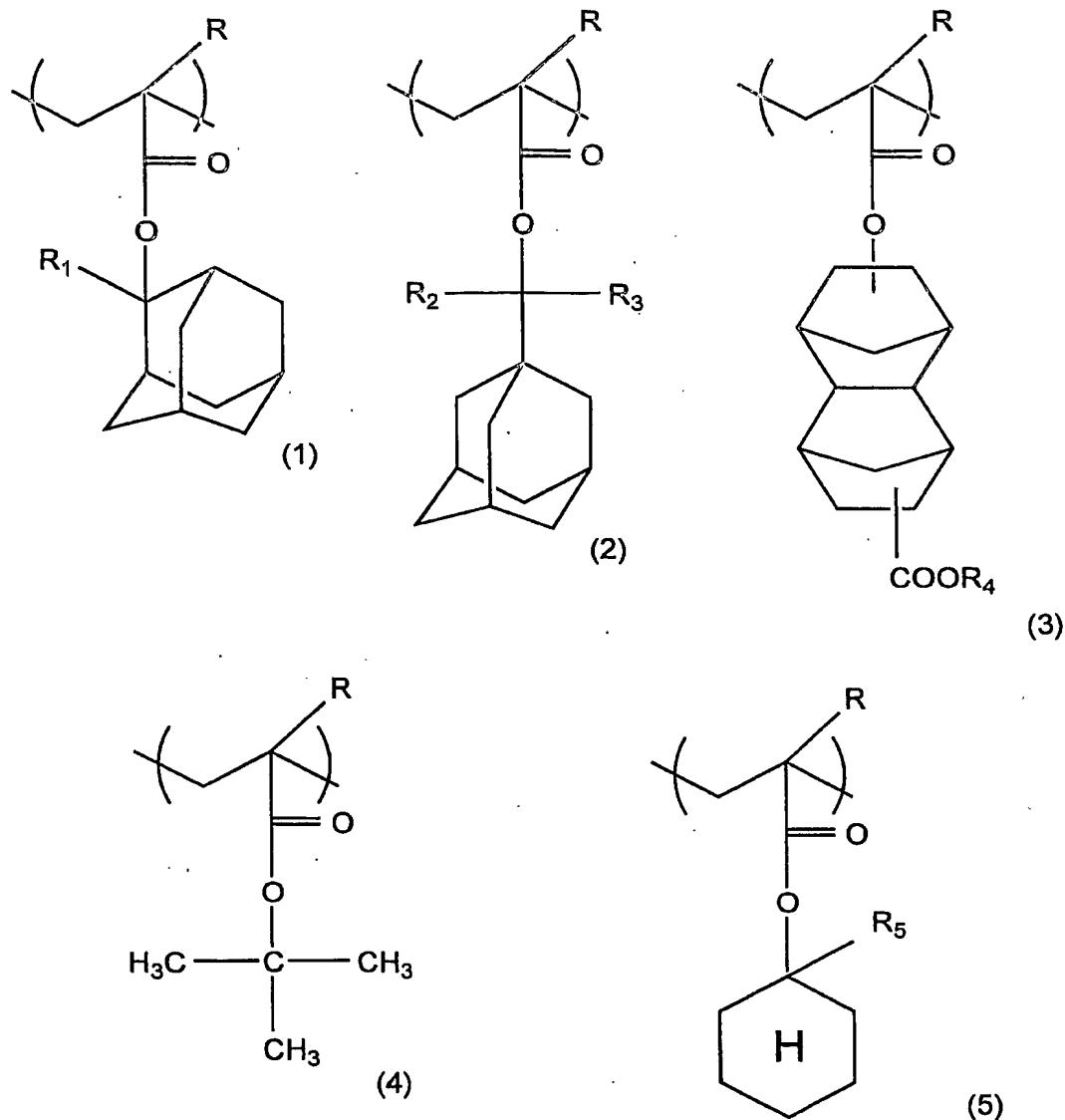
前記多環式基としては、フッ素原子またはフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 1 個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、A + F レジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドカニル基が工業上好ましい。

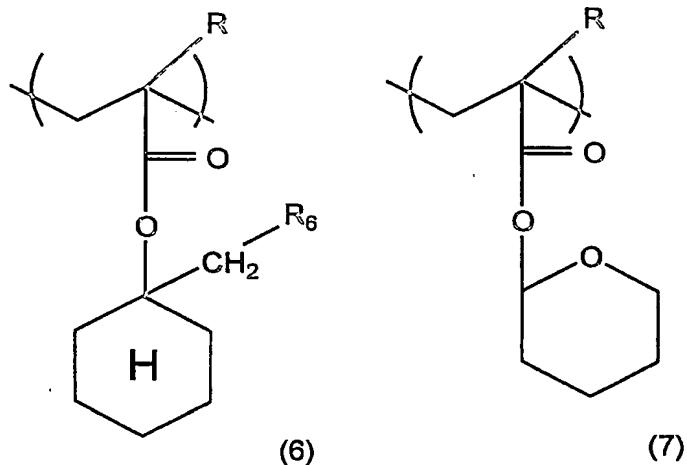
前記 (a 1) として好適なモノマー単位を下記一般式 (1) ~ (7) に示す。
なお、これら一般式 (1) ~ (7) において、Rは水素原子またはメチル基、R₁は低級アルキル基、R₂およびR₃はそれぞれ独立して低級アルキル基、R₄は第3級アルキル基、R₅はメチル基、R₆は低級アルキル基である。)

5 上記R₁～R₃およびR₆はそれぞれ、炭素数1～5の低級の直鎖または分岐状
アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n
-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、
ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基またはエチル基が好まし
い。

10 また、R₄は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アル
キル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

12





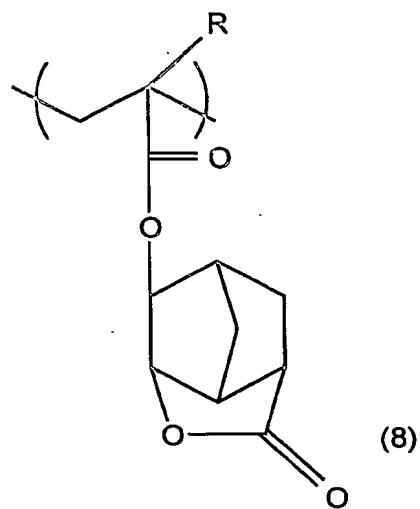
(a 1) 単位として、上記に挙げた中でも、特に、一般式 (1)、(2)、
5 (3) で表される構成単位は、透明性が高く高解像性で対ドライエッティング性に
優れるパターンが形成できるため、より好ましい。

前記(a2)単位は、ラクトン単位を有するので、現像液との親水性を高めるために有効である。

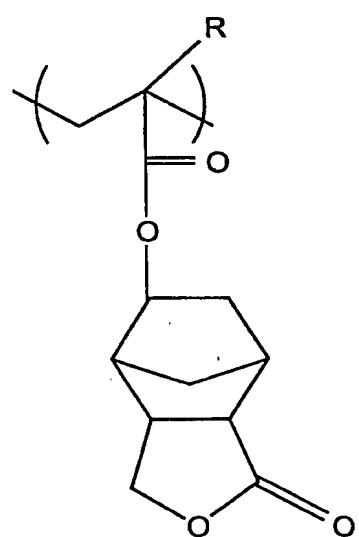
10 このような (a 2) 単位は、ラクトン単位を有し、樹脂成分の他の構成単位と
共重合可能なものであればよい。

例えば、単環式のラクトン単位としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクトン含有ポリシクロアルカンから水素原子を1つ除いた基などが挙げられる。

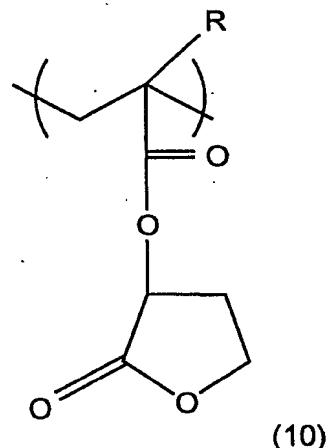
前記 (a 2) として好適なモノマー単位を下記一般式 (8) ~ (10) に示す。
15 これら一般式において、R は水素原子またはメチル基である。



(8)



(9)



(10)

前記一般式（10）に示したような α 炭素にエステル結合を有する（メタ）アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル、そして、一般式（8）や（9）のようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

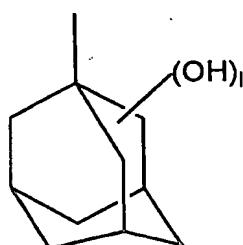
5 前記（a 3）単位は、アルコール性水酸基含有多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

前記アルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより樹脂成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。従って、樹脂成分が（a 3）を有すると、解像性 10 が向上するため好ましい。

そして、（a 3）における多環式基としては、前記（a 1）の説明において例示したものと同様の脂肪族多環式基から適宜選択して用いることができる。

前記（a 3）におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

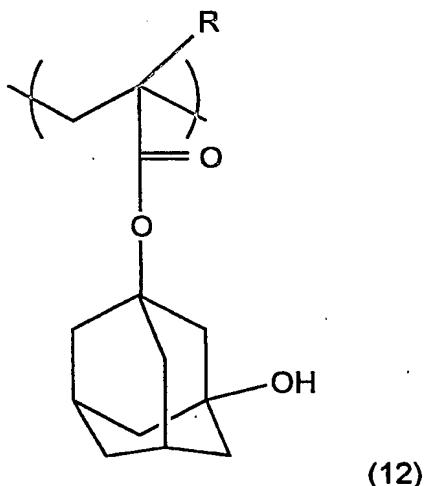
15 さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式（11）で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。なお、一般式中、1 は 1～3 の整数である。



(11)

前記（a 3）単位は、上記したようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、 20 かつ樹脂成分の他の構成単位と共に重合可能なものであればよい。

具体的には、下記一般式（12）で表される構成単位が好ましい。なお、一般式（12）中、Rは水素原子またはメチル基である。



5 前記（a 4）単位において、「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、
および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、
樹脂成分において、（a 4）単位の多環式基が、（a 1）単位の酸解離性溶解抑
制基、（a 2）単位のラクトン単位、および（a 3）単位のアルコール性水酸基
含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、（a 4）が、
10 樹脂成分を構成している（a 1）単位の酸解離性溶解抑制基、（a 2）単位のラ
クトン単位、および（a 3）単位のアルコール性水酸基含有多環式基をいずれも
保持していないことを意味している。

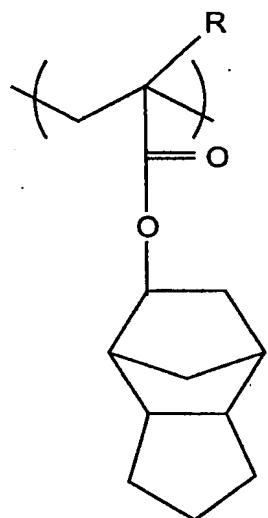
前記（a 4）単位における多環式基は、ひとつの樹脂成分において、前記（a
1）～（a 3）単位として用いられた構成単位と重複しないように選択されてい
15 ればよく、特に限定されるものではない。例えば、（a 4）単位における多環式
基として、前記（a 1）単位として例示したものと同様の脂肪族多環式基を用い

ることができ、ArFポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

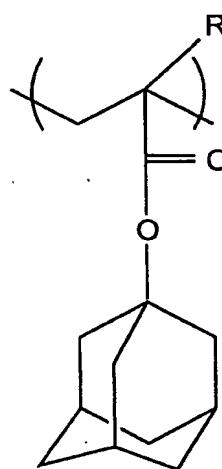
特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

5 (a 4) 単位としては、上記のような多環式基を有し、かつ樹脂成分の他の構成単位と共に重合可能なものであればよい。

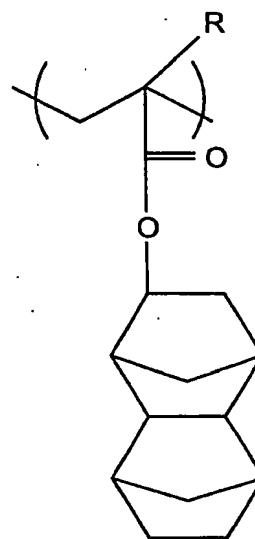
前記(a 4)の好ましい例を下記一般式(13)～(15)に示す。これらの一般式中、Rは水素原子またはメチル基である。



(13)



(14)



(15)

上記アクリル系樹脂成分の組成は、該樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 1) 単位が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 2) 単位が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像度に優れ、好ましい。

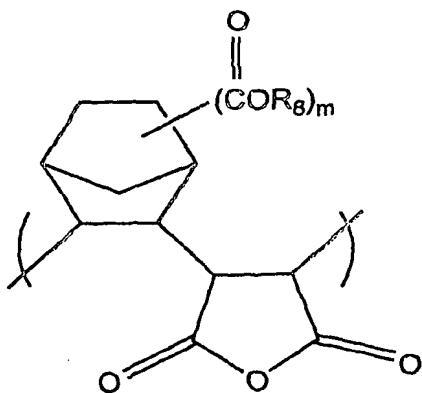
また、(a 3) 単位を用いる場合、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、5～50モル%、好ましくは10～40モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。

(a 4) 単位を用いる場合、樹脂成分を構成する構成単位の合計に対して、1
5 ～30モル%、好ましくは5～20モル%であると、孤立パターンからセミデン
スパターンの解像性に優れ、好ましい。

(a 1) 単位と(a 2)、(a 3) および(a 4) 単位から選ばれる少なくとも一つの単位は、目的に応じ適宜組み合わせることができるが、(a 1) 単位と
10 (a 2) および(a 3) 単位の3元ポリマーがレジストパターン形状、露光余裕度、耐熱性、解像性に優れ、好ましい。その際の各構成単位 (a 1) ～ (a 3) のそれぞれの含有量としては、(a 1) が20～60モル%、(a 2) が20～
60モル%、および(a 3) が5～50モル%が好ましい。

また、本発明における樹脂成分樹脂の質量平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様）は特に限定するものではないが5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいと耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、前記シクロオレフィン系樹脂としては、下記一般式 (16) に示す構成単位 (a 5) と、必要に応じて前記 (a 1) から得られる構成単位を共重合させ
20 た樹脂が好ましい。

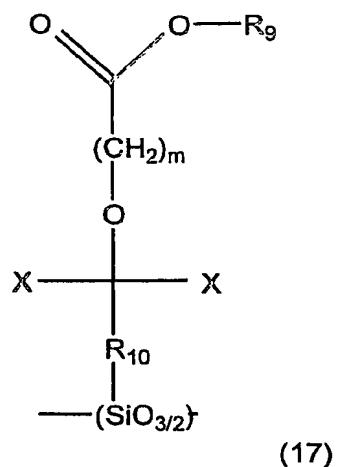


(16)

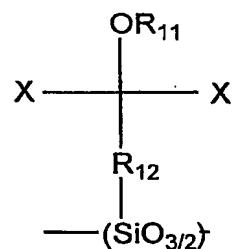
(式中、 R_8 は前記(a 1)単位において酸解離性溶解抑制基として例示した置換基であり、 m は0～3の整数である)

5 なお、前記(a 5)単位において m が0の場合は、(a 1)単位を有する共重合体として用いることが好ましい。

さらに、前記シルセスキオキサン系樹脂としては、下記一般式(17)で表される構成単位(a 6)、および下記一般式(18)で表される構成単位(a 7)を有するものが挙げられる。



(式中、 R_9 は脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基であり、 R_{10} は直鎖状、分岐状または環状の飽和脂肪族炭化水素基であり、Xは少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素原子数1～8のアルキル基であり、mは1～3の整数である)

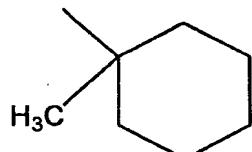


(18)

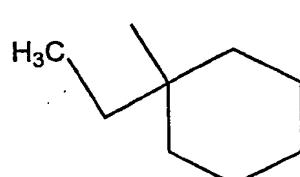
(式中、 R_{11} は水素原子もしくは直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 R_{12} は直鎖状、分岐状または環状の飽和脂肪族炭化水素基であり、Xは少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素原子数1～8のアルキル基である)

上記 (a 6) および (a 7) において、 R_g の酸解離性溶解抑制基は、露光前のシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後に酸発生剤から発生した酸の作用により解離し、このシルセスキオキサン樹脂全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

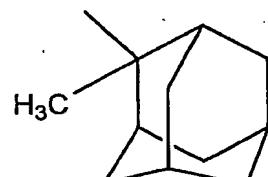
5 このようなものとして、例えば、下記一般式 (19) ~ (23) のような、嵩高い、脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基が挙げられる。このような酸解離性溶解抑制基を用いることにより、解離後の溶解抑制基がガス化しにくく、脱ガス現象が防止される。



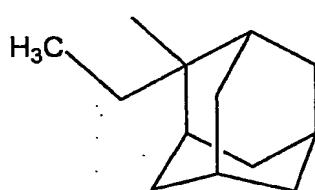
(19)



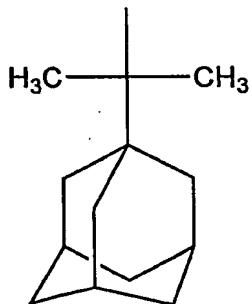
(20)



(21)



(22)



(23)

前記 R_g の炭素数は、解離したときにガス化しにくいと同時に適度なレジスト溶媒への溶解性や現像液への溶解性から好ましくは7~15、より好ましくは9~13である。

前記酸解離性溶解抑制基としては、脂肪族の単環または多環式基を含有する炭化水素基からなる酸解離性溶解抑制基であるかぎり、使用する光源に応じて、例

えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基と環状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

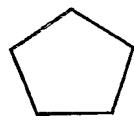
5 特に、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基であることが好ましい。脂肪族多環式基としては、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、脂肪族多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テロラシクロアルカン等から1個の水素原子を除いた基を挙げることができ、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

10 上記一般式の中でも一般式(21)で表される2-メチルアダマンチル基、および/または一般式(22)で表される2-エチルアダマンチル基を有するシルセスキオキサン樹脂は、脱ガスが生じにくく、さらに、解像性や耐熱性等のレジスト特性に優れているので好ましい。

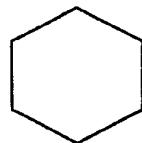
15 また、前記R₁₀およびR₁₂における炭素数は、レジスト溶媒に対する溶解性と分子サイズの制御の点から好ましくは1~20、より好ましくは5~12である。特に、環状の飽和脂肪族炭化水素基は、得られるシルセスキオキサン樹脂の高エネルギー光に対する透明性が高いこと、ガラス転移点(T_g)が高くなり、PEB(露光後加熱)時の酸発生剤からの酸の発生をコントロールしやすくなること等の利点を有するので好ましい。

前記環状の飽和脂肪族炭化水素基としては、単環式基であっても、多環式基であってもよい。多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テロラシクロアルカン等から2個の水素原子を除いた基を挙げることができ、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

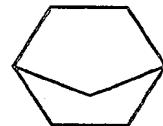
これら R_{10} および R_{12} として、より具体的には、下記一般式 (24) ~ (29) で表される脂環式化合物あるいはそれらの誘導体から水素原子を 2 つ除いた基を挙げることができる。



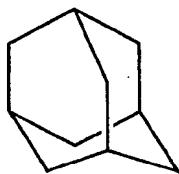
(24)



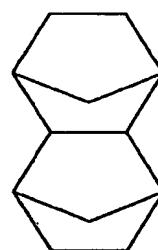
(25)



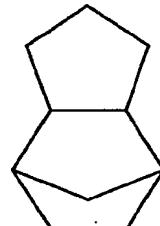
(26)



(27)



(28)



(29)

5

前記誘導体とは、前記化学式 (24) ~ (29) の脂環式化合物において、少なくとも 1 つの水素原子が、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、酸素原子、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等の基で置換されたものを意味する。中でも化学式 (24) ~ (29) なる群から選択される脂環式化合物から水素原子を 2 つ除いた基が透明性が高く、また工業的に入手しやすい点で好ましい。

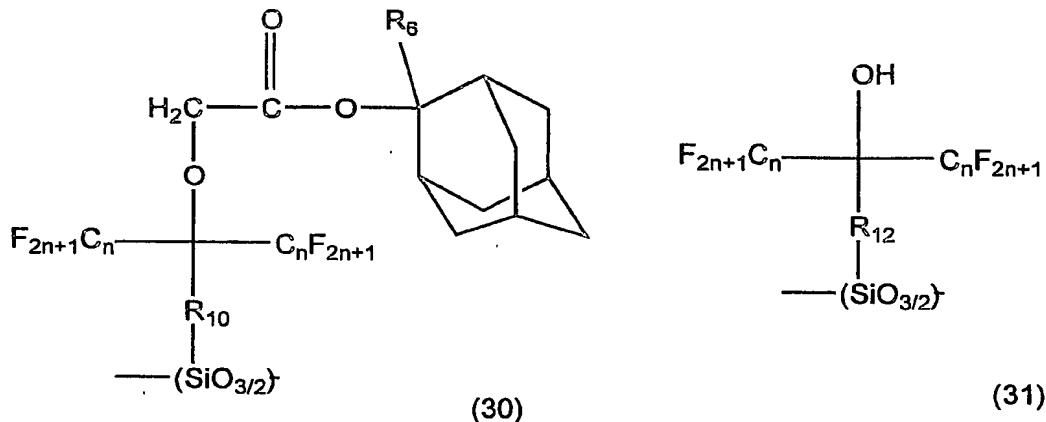
さらに、前記 R_{11} は、レジスト溶媒への溶解性から、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 4 の低級アルキル基である。このアルキル基としては、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示することができる。

R_{11} は、前記候補からシルセスキオキサン樹脂の所望のアルカリ溶解性に応じて適宜選択される。 R_{11} が水素原子の場合に最もアルカリ溶解性が高くなる。アルカリ溶解性が高くなると、高感度化できるという利点がある。

一方、前記アルキル基の炭素数が大きくなるほど、また、嵩高くなるほど、シルセスキオキサン樹脂のアルカリ溶解性が低くなる。アルカリ溶解性が低くなると、アルカリ現像液に対する耐性が向上するので、該シルセスキオキサン樹脂を用いてレジストパターンを形成する際の露光マージンが良くなり、露光に伴う寸法変動が小さくなる。また、現像むらがなくなるので、形成されるレジストパターンのエッジ部分のラフネスも改善される。

前記一般式（17）、（18）中のXについては、特に直鎖状のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、シルセスキオキサン樹脂のガラス転移（T_g）点やレジスト溶媒への溶解性から、1～8、好ましくは1～4の低級アルキル基である。また、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、200 nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましく、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基である。各Xは、それぞれ同一であっても異なっていても良い。なお、一般式（17）中のmは、酸解離性溶解抑制基を解離しやすくするという理由で、1～3の整数であり、好ましくは1である。

シルセスキオキサン系樹脂として、より具体的には、下記一般式（30）、（31）で表されるものが挙げられる。



(式中、R₆、R₁₀、R₁₂、およびnは前出と同様である。)

本発明のシルセスキオキサン樹脂を構成する全構成単位中、(a 6) および
5. (a 7) で表される構成単位の割合は、30～100モル%、好ましくは70～
100%、より好ましくは100モル%である。

また、(a 6) および (a 7) で表される構成単位の合計に対し、(a 6) で
表される構成単位の割合は、好ましくは5～70モル%、より好ましくは10～
40モル%である。(a 7) で表される構成単位の割合は、好ましくは30～9
10 5モル%、より好ましくは60～90モル%である。

(a 6) で表される構成単位の割合を上記範囲内とすることにより、酸解離性
溶解抑制基の割合が自ずと決まり、シルセスキオキサン樹脂の露光前後のアルカ
リ溶解性の変化が、ポジ型レジスト組成物のベース樹脂として好適なものとなる。

シルセスキオキサン系樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、(a 6) お
15 よび (a 7) で表される構成単位以外の構成単位を有していても良い。例えばA
r F エキシマレーザーのレジスト組成物用のシルセスキオキサン樹脂において用
いられているもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のア
ルキル基を有するアルキルシルセスキオキサン単位等を例示することができる。

シルセスキオキサン系樹脂の質量平均分子量 (M_w) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算) は、特に限定するものではないが、好ましくは 2000~15000、さらに好ましくは 3000~8000 とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、質量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) は、特に限定するものではないが、好ましくは 1.0~6.0、さらに好ましくは 1.5~2.5 である。この範囲よりも大きいと解像度、パターン形状が劣化するおそれがある。

また、本発明のシルセスキオキサン系樹脂は、(a 6) および (a 7) で表される構成単位によって構成されるシルセスキオキサンを基本骨格に有するポリマーであるので、200 nm 以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が高い。そのため、本発明のシルセスキオキサン樹脂を含むポジ型レジスト組成物は、例えば、ArF エキシマレーザより短波長の光源を用いたリソグラフィーにおいて有用であり、特に、単層プロセスでも、線幅 150 nm 以下、さらには 120 nm 以下といった微細なレジストパターンを形成することができる。また、2 層レジスト積層体の上層と用いることで、120 nm 以下、さらには 100 nm 以下の微細なレジストパターンを形成するプロセスにも有用である。

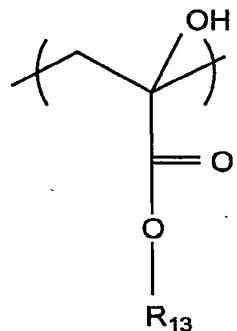
さらに、前記ネガ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分としては、慣用されるものであれば限定されないが、具体的には以下のようなものが好ましい。

このような樹脂成分としては、酸によりアルカリ不溶性となる樹脂成分であつて、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる 2 種の官能基を有し、これがレジスト材料に同時添加する酸発生剤より発生した酸の作用により、脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂 (a 8) が、好ましく用いられる。ここでいう、たがいに反応してエステルを形成しうる 2 種の官能基とは、例えば、カルボン酸エステルを形成するための、水酸基とカルボキシル基またはカルボン酸エステルのようなものを意味する。換言すれば、エステルを形成するための 2 種の官能基である。このような樹脂としては、例えば、樹脂主

骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基およびカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有するものが好ましい。

さらには、前記樹脂成分としては、ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体からなる樹脂成分 (a 9) も好ましい。

5 前記 (a. 8) は、換言すれば、下記一般式 (32) で表される構成単位を少なくとも有する樹脂成分である。



(32)

(式中、R₁₃は水素原子、C 1～C 6のアルキル基、もしくはボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、トリシクロデシル基等の多環式環骨格を有するアルキル基である。)

このような樹脂の例としては、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸および α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーの重合体(単独重合体または共重合体) (a 8-1)、および α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸および α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体 (a 8-2) などが好ましく挙げられる。

上記重合体 (a 8-1) としては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸と α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が好ましく、また、共重合体 (a 8-2) としては、前記他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、
5 アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種を用いたものが好ましい。

前記 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステルの形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。
10

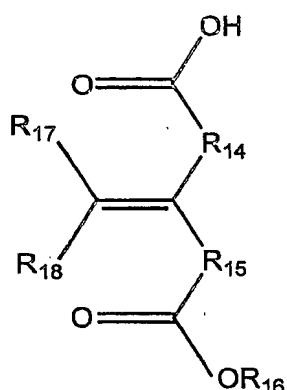
また、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,6}. 1^{7,10}] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッティング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。
15

低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が起こるが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルの場合は、そのようなエステル化が起こりにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂側鎖にカルボキシル基があると好ましい。
20
25

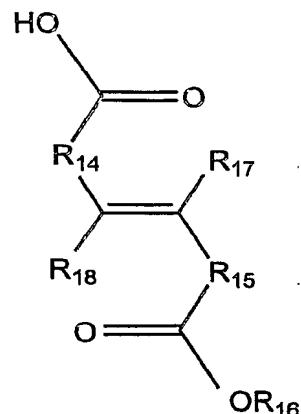
一方、前記 (a 8-2) における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,6}. 1^{7,10}] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、n-ブチルエステルなどの低級アルキルエステルが好ましい。

前記樹脂成分 (a 8-2) の樹脂においては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種のモノマー単位との割合は、モル比で 20 : 80 ないし 95 : 5 の範囲、特に 5 0 : 50 ないし 90 : 10 の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパターンが得られる。

また、前記樹脂成分 (a 9) は、下記一般式 (33) または (34) で表される構成単位を少なくとも有する樹脂成分である。



(33)



(34)

(式中、R₁₄およびR₁₆は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、R₁₆は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、R₁₇およびR₁₈は水素原子、または5炭素数1～8のアルキル基を表す。)

このようなジカルボン酸モノエステルモノマー単位を有する樹脂成分を用いたネガ型レジスト組成物は、解像性が高く、ラインエッジラフネスが低減される点で好ましい。また、膨潤耐性が高く、液浸露光プロセスにおいてはより好ましい。

10 このようなジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、トラウマチン酸等が挙げられる。

さらに、上記ジカルボン酸モノエステル単位を有する樹脂としては、ジカルボン酸モノエステルモノマーの重合体または共重合体(a 9-1)、およびジカルボン酸モノエステルモノマーと、前述したα-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸、α-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステル、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体(a 9-2)などが好ましく挙げられる。

上記ネガ型レジストに用いられる樹脂成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また樹脂成分の重量平均分子量は1000～50000、好ましくは2000～30000である。

前記フッ素含有ポリマーは、これまでF₂ポジレジストの樹脂成分として、
5 様々なものが提案されており、これらの中から特に限定されず、任意に用いること
ができる。中でも、(a10) (i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a10-1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するフッ素含有ポリマーが好ましい。

10 重合体(a10)における「酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する」とは、
露光部における該ポリマーの変化であり、露光部にてアルカリ可溶性が増大すれば、露光部はアルカリ可溶性となるため、ポジ型レジストとして用いられ、他方、
露光部にてアルカリ可溶性が減少すれば、露光部はアルカリ不溶性となるため、
ネガ型レジストとして用いることができる。

15 前記(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基
を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a10-1)とは、
前記(i)と(ii)をともに有する有機基が脂肪族環式基に結合しており、該環式基
をポリマーの構成単位中に有するものであればよい。

該脂肪族環式基とは、シクロヘキサン、シクロヘキサン、ビシクロアルカン、
20 トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの単環または多環式炭化水素から
1個または複数個の水素原子を除いた基などを例示できる。

多環式炭化水素は、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから
1個または複数個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

25 これらの中でもシクロヘキサン、シクロヘキサン、ノルボルナンから水素原子
を除き誘導される基が工業上好ましい。

前記(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基としては、フッ素原子または低級アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基などが挙げられるが、工業的には、
5 フッ素原子やトリフルオロメチル基が好ましい。

前記(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基であってもよいし、ヒドロキシ基を有するアルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基またはアルキル基のようなアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基等が挙げられる。該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基としては、低級アルキルオキシ基、低級アルキルオキシ低級アルキル基、低級アルキル基が挙げられる。
10

前記低級アルキルオキシ基としては、具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられ、低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられ、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。
15

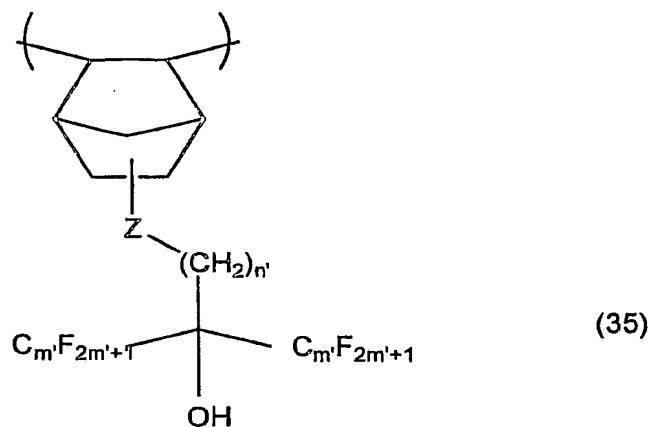
また、前記(ii)のアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基における該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。
20

好ましくは、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基又はアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、前記アルコール性水酸基含有アルキル基では、そのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸
25

基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基が挙げられる。

前記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、(HO)C(CF₃)₂CH₂O—基(2-ビス(ヘキサフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチルオキシ基)、(HO)C(CF₃)₂CH₂CH₂O—基(3-ビス(ヘキサフルオロメチル)-3-ヒドロキシプロピルオキシ基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、(HO)C(CF₃)₂CH₂O-CH₂—基、(HO)C(CF₃)₂CH₂CH₂O-CH₂—基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、(HO)C(CF₃)₂CH₂—基(2-ビス(ヘキサフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル基、(HO)C(CF₃)₂CH₂CH₂—基(3-ビス(ヘキサフルオロメチル)-3-ヒドロキシプロピル基、等が挙げられる。

これらの(i)や(ii)の基は、前記脂肪族環式基に直接結合していればよい。特に、(a 10-1)構成単位がアルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基がノルボルネン環に結合し、該ノルボルネン環の2重結合が開裂して形成される下記一般式(35)で表される単位が、透明性とアルカリ可溶性および耐ドライエッティング性に優れ、また工業的に入手しやすいので、好ましい。



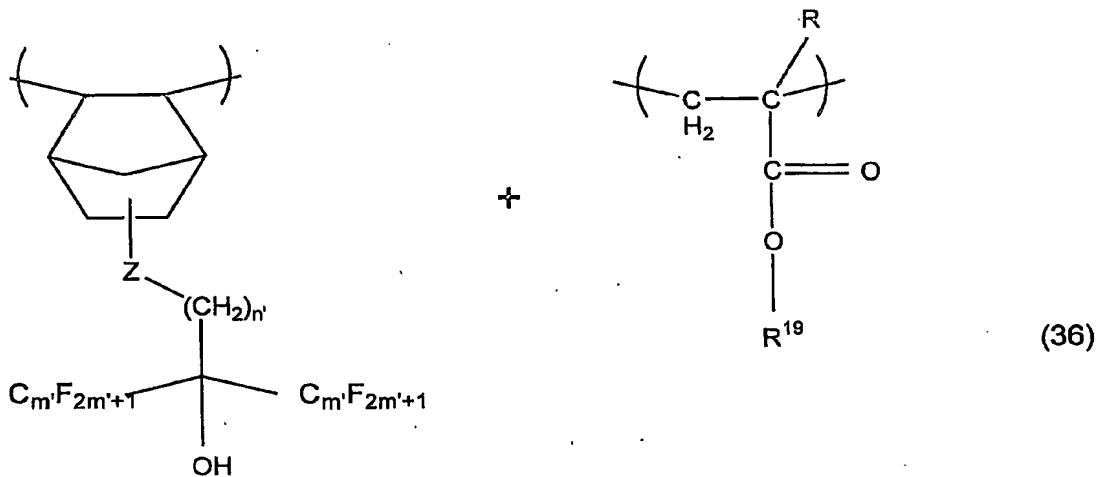
(式中、Zは、酸素原子、オキシメチレン基(—O(CH₂)—)、または単結合であり、n' と m' はそれぞれ独立して1～5の整数である)。

5 そして、そのような(a10-1)単位と組み合わせて用いられる重合体単位は、これまで公知のものであれば、限定されない。ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体として用いる場合、前記した酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリルエステルから誘導される構成単位(a1)が解像性に優れるので好ましい。

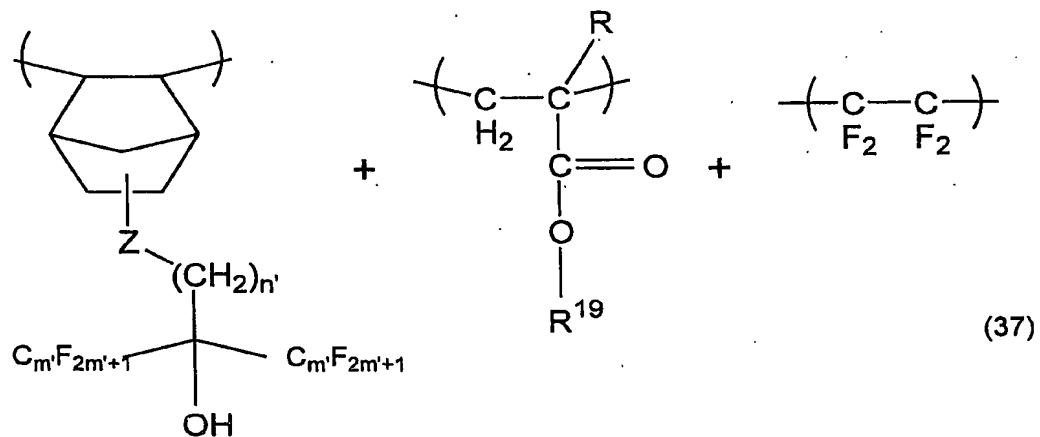
10 このような構成単位(a1)としては、tert-ブチル(メタ)アクリレート、tert-アミル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の第3級アルキルエステルから誘導される構成単位が好ましいものとして挙げられる。

15 そして、重合体(a10)は、さらに重合体の透明性を向上させるフッ素化アルキレン構成単位(a10-2)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(a11)であってもよい。このような構成単位(a10-2)を含むことにより、透明性がさらに向上する。該構成単位(a10-2)としては、テトラフルオロエチレンから誘導される単位が好ましい。

以下に、重合体 (a 1 0) と重合体 (a 1 1) を表す一般式 (3 6) (3 7) を示す。



(式中、Z, n', m' は前記一般式 (3 5) の場合と同じであり、R は水素原子
5 またはメチル基であり、R¹⁹ は酸解離性溶解抑制基である。)



(式中、Z, n', m', R および R¹⁹ は前記一般式 (3 6) の場合と同じであ
る。)

また、前記した重合体 (a 1 0) と重合体 (a 1 1) とは異なる、別の前記構成単位 (a 1 0-1) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体として、以下のような構成単位を有するものでもよい。

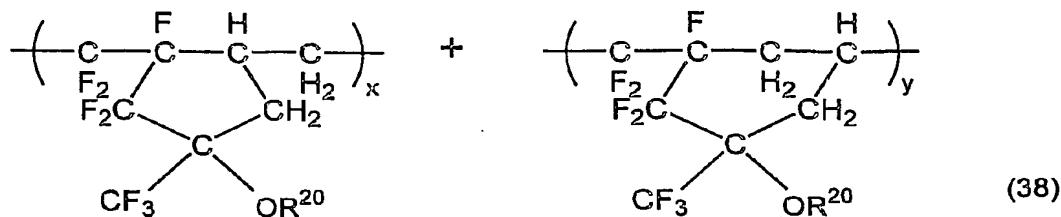
すなわち、構成単位 (a 1 0-1) において、(i) フッ素原子またはフッ素化 5 アルキル基および(ii) アルコール性水酸基は脂肪族環式上にそれぞれ結合し、該環式基が主鎖を構成しているものである。

該、(i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基としては、前記したものと同様なものが挙げられる。また、(ii) アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基である。

10 このような単位を有する重合体 (a 1 2) は、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される。該ジエン化合物としては、透明性、耐ドライエッチング性に優れる 5 員環や 6 員環を有する重合体を形成しやすいヘプタジエンが好ましく、さらには、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロー-4-ト 15 リフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン ($\text{C}_2\text{F}_2=\text{C}\text{F}\text{C}\text{F}_2\text{C}(\text{C}\text{F}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) の環化重合により形成される重合体が工業上最も好ましい。

ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (a 1 3) として用いる場合、そのアルコール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構成単位 (a 1 0-3) を含んでなる重合体が好ましい。その酸解離性溶解抑制基としては、鎖状、分岐状または環状の炭素数 1 ~ 15 のアルキルオキシメチル基が、酸の解離性から好ましく、特にはメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体の水酸基に対して、10 ~ 40 %、好ましくは 15 ~ 30 % の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

25 以下に、重合体 (a 1 3) を表す一般式 (3 8) を示す。



(式中、R²⁰は水素原子またはC 1～C 15のアルキルオキシメチル基であり、x、yはそれぞれ10～50モル%である。)

これらの重合体(a10)、(a11)、(a12)及び(a13)は、公知の、非特許文献である、例えば、S. Kodama et al., "Synthesis of Novel Fluoropolymer for 157 nm Photoresists by Cyclo-polymerization" Proceedings of SPIE, Vol. 4690, (2002) pp76-83や特許文献、例えば、国際公開第WO 00/67072号パンフレット、国際公開第WO 02/65212号パンフレット、国際公開第WO 02/64648号パンフレットに記載の方法によって、合成できる。

また、該(a10)、(a11)、(a12)及び(a13)成分の樹脂のGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが5000～80000、さらに好ましくは8000～50000とされる。

また、重合体(a10)は、1種または2種以上の樹脂から構成することができ、例えば、上述の(a10)、(a11)、(a12)及び(a13)から選ばれる幾つかを2種以上混合して用いてもよいし、さらに、他に従来公知のホトレジスト組成物用樹脂を混合して用いることもできる。

上記樹脂の中で、アクリル系樹脂((a1)～(a4))を用いたポジ型レジストについては、比較的水液浸耐性のある樹脂を含むポジ型レジストであるが、本発明浸漬液を液浸媒体として用いた場合においても同等、もしくはそれ以上の効果が得られる。特に50nm程度以下の解像限界付近においては本発明浸漬液による効果が現れることが予想される。

また、シルセスキオキサン系樹脂（（a 6）および（a 7））を用いたポジ型レジストについては、上記アクリル系樹脂を用いたポジ型レジストに比べ、水液浸耐性が低いものであるが、本発明浸漬液を用いることにより液浸露光における適正を向上せしめることが可能である。

5 また、特定の樹脂（a 8）および／または（a 9）を用いたネガ型レジストについては、上記シルセスキオキサン系樹脂を用いたポジ型レジストと同様、アクリル系樹脂を用いたポジ型レジストに比して水液浸耐性が低いものであるが、本発明浸漬液を用いることにより水液浸時に発生する膨潤等の影響を低減することができる。さらに、このようなネガ型レジストにおいては、ラインエッジラフネス10 の改善効果も得られることが分かっている。

さらには、シクロオレフィン系樹脂を用いた場合、本願比較例にもあるように、水液浸露光耐性が非常に低いことを本発明者らは認識しており、パターン形成自体が不可能となる。このような樹脂を用いた場合であっても、本発明浸漬液を用いることにより液浸露光への適用を可能ならしめる。

15 すなわち、本発明浸漬液は、水液浸耐性の低い樹脂を用いたレジストに対して、液浸露光プロセスへの汎用性を広げる手段として有用なものである。

また、フッ素含有ポリマーを用いたレジストの場合、主にF₂エキシマレーザー露光用レジストとして用いられるが、本発明の浸漬液は、157 nm波長のエキシマレーザーにおける液浸露光プロセスにも好適であり、好ましい。

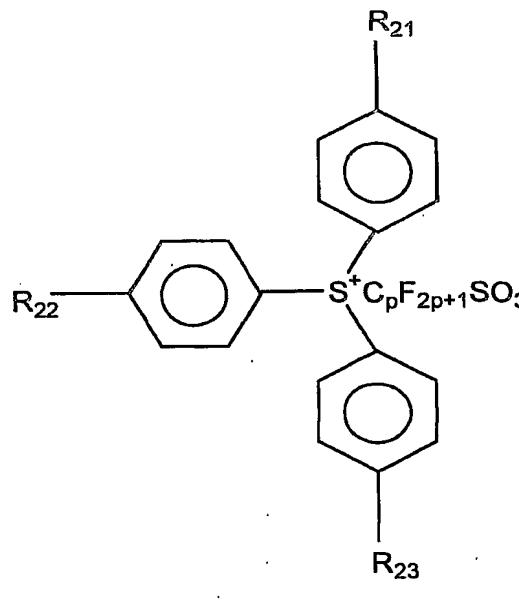
20 また、上記ポジ型あるいはネガ型レジスト用の樹脂成分と組み合わせて用いる酸発生剤としては、従来化学增幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

前記酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタ

ンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタシスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

オニウム塩のなかでも、トリフェニルスルホニウム塩は、分解しにくく有機ガスを発生しにくいので、好ましく用いられる。トリフェニルスルホニウム塩の配合量は、酸発生剤の合計に対し、好ましくは50～100モル%、より好ましくは70～100モル%、最も好ましくは100モル%とすることが好ましい。

また、トリフェニルスルホニウム塩のうち、特に、下記一般式(39)で表される、パフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとするトリフェニルスルホニウム塩は、高感度化できるので、好ましく用いられる。



(式中、R₂₁、R₂₂、R₂₃は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8、好ましくは1～4の低級アルキル基、または塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり；pは1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4の整数である。)

上記酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量は、前述の樹脂成分100質量部に対し、0.5質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると、均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

また、本発明のポジ型あるいはネガ型レジスト組成物は、前記樹脂成分と酸発生剤と、後述する任意の成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造される。

有機溶剤としては、前記樹脂成分と酸発生剤を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学增幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

また、このようなポジ型あるいはネガ型レジストにおいては、レジストパターン形状、経時安定性などを向上させるために、さらに、クエンチャーとして、公知のアミン好ましくは、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン等や、有機カルボン酸やリンのオキソ酸などの有機酸を含有させることができる。

前記低級脂肪族アミンとは、炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

これらのアミンは、前記樹脂成分に対して、通常0.01～2.0質量%の範囲で用いられる。

前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

前記リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

前記有機酸は、樹脂成分100質量部当り0.01～5.0質量部の割合で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

これらの有機酸は、好ましくは前記アミンと等モル以下の範囲で用いられる。本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

さらには、本発明ネガ型レジスト組成物においては、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、必要に応じて架橋剤を配合しても良い。

この架橋剤としては、特に制限はなく、従来化学增幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8(または9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基またはヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素またはその含酸素誘導体、およびメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグ

アミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基または低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスマトキシメチル尿素、
5 ビスマトキシメチルビスマトキシエチレン尿素、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはテトラブトキシメチルグリコールウリルである。

これら架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
次に、本発明の浸漬液を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法に
10 について、説明する。

本発明に係る第1のレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成されている浸漬液を、前記レジスト膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。
15

また、本発明に係る第2のレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程、前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成されている浸漬液を、前記保護膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。
20
25

第1のレジストパターン形成方法は、まず、シリコンウェーハ等の基板上に、慣用のレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベーク（PAB処理）を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

ここまで工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

次に、基板上のレジスト膜を、「液浸露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成されている」浸漬液中と接触させる。接触とは、特に限定されないが、基板を前記浸漬液中に浸漬したり、レジスト膜上に前記浸漬液を直接配置したりすることをいう。

この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、浸漬液を通過してレジスト膜に到達することになる。

このとき、レジスト膜は浸漬液に直接触れているが、浸漬液は、前述のようにレジスト膜に対して不活性であり、レジスト膜に変質を起こさず、自身もレジスト膜によって変質することもなく、その屈折率等の光学的特性を変質させることもない。また、沸点は、すくなくとも70°Cであり、露光工程における温度はほぼ室温程度であるので、揮発により液面低下や濃度の変化もなく、安定した一定の屈折率、透明性を維持した光路が提供される。

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV（極端紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明の浸漬液は、これらの波長光に対して透明であり、いずれの波長の光を用いるかは、主に、レジスト膜の特性によって決定される。

前記浸漬液を用いた液浸状態での露光工程が完了したら、例えば、基板を浸漬液から取り出し、基板から、例えば、室温乾燥、スピンドライ、加熱乾燥、窒素

ブロー等の手段により浸漬液を除去する。浸漬液の沸点は、高くとも 270°C であるので、上記処理によって完全にレジスト膜から除去することができる。

次いで、露光したレジスト膜に対して PEB (露光後加熱) を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。また、現像処理に続いてポストベークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターニングされた、レジストパターンが得られる。

第 2 のレジストパターン形成方法は、第 1 のレジストパターン形成方法において、レジスト膜と浸漬液の間に保護膜を設ける以外は同様である。

本発明浸漬液は、上記したように水液浸耐性の低い樹脂を用いたレジストに対して、液浸露光プロセスへの汎用性を広げる手段として有用なものであるが、このようなレジスト膜上に保護膜を設けるプロセスにおいても、好適に用いることができる。該保護膜を設ける保護膜形成塗布液としては、水溶性若しくはアルカリ可溶性膜形成成分を含有してなる水溶液が好ましい。

この水溶性膜形成成分については、水溶性又はアルカリ可溶性を有し、かつ照射光に対して透過性を有するものであれば、どのようなものを用いてもよく、特に限定されないが、例えば、i) スピン塗布法など慣用的な塗布手段により均一な塗膜を形成することができること、ii) ホトレジスト膜上に塗膜しても、ホトレジスト膜との間に変質層を形成しないこと、iii) 活性光線を十分に透過することができること、iv) 吸收係数の小さい透明性の高い被膜を形成できること等の特性を有するものを用いるのが好ましい。

このような水溶性膜形成成分としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネット、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセル

ロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体；等を挙げることができる。これらの中でも、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好適である。これら水溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、アルカリ可溶性膜形成成分としては、例えば、フェノール類（フェノール、m-クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールなど）と、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド前駆体、プロピオンアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒドなど）及び／又はケトン類（メチルエチルケトン、アセトンなど）とを、酸性触媒存在下に縮合して得られるノボラック樹脂；ヒドロキシスチレンの単独重合体や、ヒドロキシスチレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸又はメタクリル酸あるいはその誘導体との共重合体などのヒドロキシスチレン系樹脂が挙げられる。これらアルカリ可溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

水溶性膜形成成分とアルカリ可溶性膜形成成分のうち、好ましくは、水溶性膜形成成分である。

保護膜形成塗布液は、さらに、酸発生剤および酸性化合物の中から選ばれる少なくとも1種を含有してもよい。酸発生剤は化学增幅型レジストに用いられる公

知の化合物を用いることができる。その具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

酸性化合物としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。これら有機酸は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記酸性化合物の中でも好ましい酸として、炭素原子数1～20の飽和または不飽和の炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置き換えた脂肪族カルボン酸又は脂肪族スルホン酸および、フッ素置換スルホニル化合物等が挙げられる。

ここで、上記フッ素置換カルボン酸としては、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸等が挙げられ、また上記フッ素置換スルホン酸としては、パーフルオロプロピルスルホン酸、パーフルオロオクチルスルホン酸、パーフルオ

ロデシルスルホン酸等が挙げられる。具体的には、例えばパーフルオロヘプタン酸はE F - 2 0 1 等として、パーフルオロオクチルスルホン酸はE F - 1 0 1 等として（いずれもトーケムプロダクツ（株）製）市販されており、これらを好適に用いることができる。

5 上記フッ素置換スルホニル化合物としては、トリス（トリフルオロメチルスルホニル）メタン（ $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$ ）₃CH、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミン（ $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$ ）₂NH、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）アミン（ $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$ ）₂NHなどが挙げられる。

10 このような酸性化合物及び／又は酸発生剤を添加することにより、レジストパターンの形状改善の効果、さらには保護膜形成用材料の経時安定化効果を得ることができる。

保護膜形成塗布液は、通常水溶液の形で用いられ、水溶性およびアルカリ可溶性膜形成成分の含有量は0.5～10.0重量%であるのが好ましく、また、上記酸性化合物及び／又は酸発生剤の含有量は、1.0～15.0重量%であるのが好ましい。保護膜形成塗布液のpHは、特に限定されないが、好ましくは酸性である。

保護膜形成塗布液はさらに含窒素化合物を含有してもよい。好適な含窒素化合物として、例えば第4級アンモニウム水酸化物、アルカノールアミン化合物、アミノ酸誘導体などが挙げられる。

20 含窒素化合物を添加することにより保護膜形成材料のpHを調整することができ、ひいてはレジストパターンの形状改善の効果を得ることができる。

このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

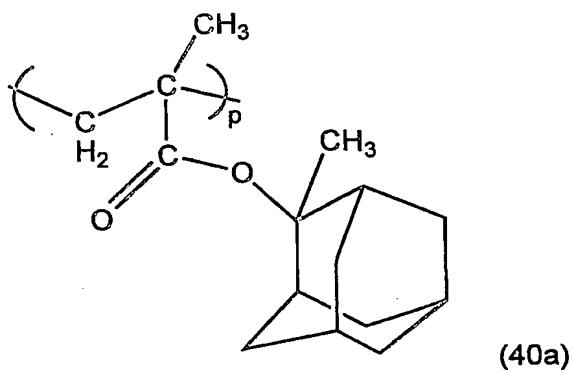
実施例

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。なお、以下の説明においては、実施例とともに比較例も記載している。

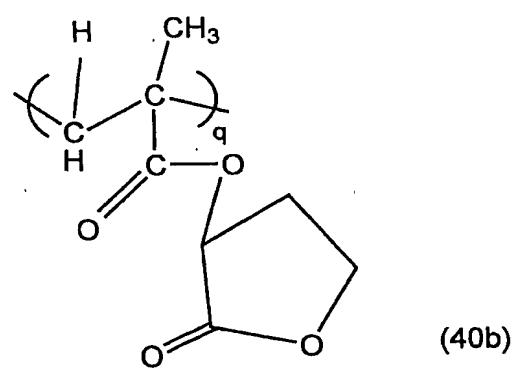
5 (実施例 1)

下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 1 を調整した。

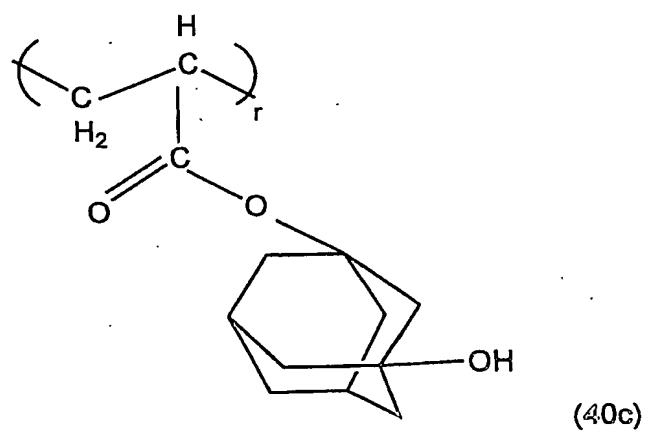
樹脂成分としては、下記化学式 (40 a)、(40 b)、(40 c) に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体 100 質量部を用いた。樹脂成分の調製に用いた各構成単位 p、q、r の比は、
 $p = 50$ モル%、 $q = 30$ モル%、 $r = 20$ モル%とした。調製した樹脂成分の
質量平均分子量は 10000 であった。



(40a)



(40b)



(40c)

前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニムノナフルオロブタンスルホネート3.5質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1.0質量部を用いた。

5 また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒1900質量部との混合溶剤(質量比6:4)を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリエタノールアミン0.3質量部を用いた。

10 上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物1を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ポジ型レジスト組成物1をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で115°C、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

20 浸漬液として、沸点が102°Cであるパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を用い、液浸露光装置として、「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の「2光束干涉露光法」を実現させる株式会社ニコン製の液浸露光実験装置」を用いて、波長193nmの露光光(ArFエキシマレーザー)により、前記レジスト膜に対して浸漬露光を行った。この時、装置の最下部に位置するプリズム下面は浸漬液であるパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を介してレジスト膜と接触していた。

25 露光終了後、基板をスピンドライ乾燥させて、レジスト膜から浸漬液であるパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を完全に除去した。

その後、115°C、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

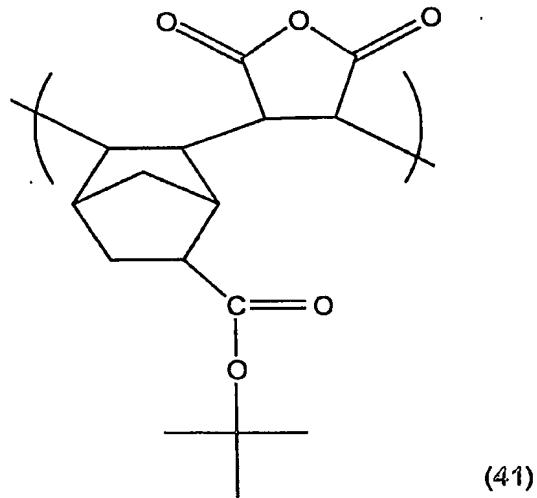
5 このようにして得た65nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ(ラインの部分的狭隘化)現象等の不良化現象は全く観察されなかった。さらに得られたパターンに対して、集束イオンビームSEM(FEI社製A1tura835)にて断面形状を観察したところ、断面形状は矩形の良好なものであることが分かった。

10 (実施例2)

ホトレジスト組成物2として以下の構成を用いた以外は、実施例1と同様の操作にてレジストパターンを形成した。

樹脂成分としては、下記化学式(41)に示した構成単位100質量部を用いた。調製した樹脂成分の質量平均分子量は10000であった。

15



酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.5 質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

また、有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 1900 質量部との混合溶剤（質量比 6:4）を用いた。

さらに含窒素有機化合物としてはトリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

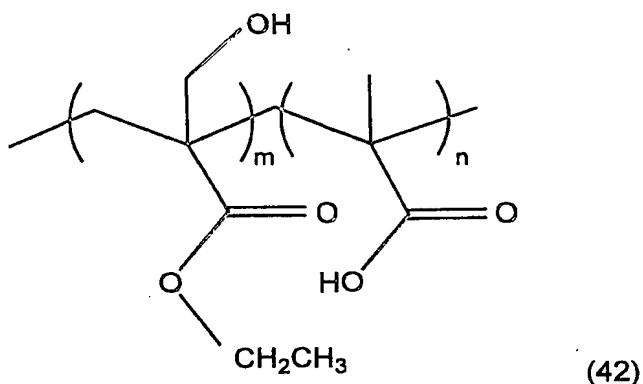
なお、形成したレジスト膜厚は、140 nm であり、レジストパターンは 90 nm ラインアンドスペースが 1:1 であった。

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、パターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ（ラインの部分的狭隘化）現象等は全く観察されなかった。

（実施例 3）

ホトレジスト組成物 3 として以下の構成のネガ型レジスト組成物を用いた以外 15 は、前記実施例 2 と全く同様の操作にて 90 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを形成した。

樹脂成分としては、下記化学式（4-2）に示した 2 種の構成単位からなる共重合体 100 質量部を用いた。該樹脂成分の調製に用いた各構成単位 m と n の比は、m = 84 モル%、n = 16 モル%とした。調製した樹脂成分の質量平均分子量は 20 8700 であった。



上記樹脂成分に対して、架橋剤として10質量%のテトラブトキシメチル化グリコールウリル、また酸発生剤として、1質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート及び0.6質量%の4-フェニルピリジン、をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶剤に溶解させ、固体分重量を8.1質量%とした。得られたレジスト膜厚は220nmであった。

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、パターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ（ラインの部分的狭隘化）現象等は全く観察されなかった。

（比較例1）

浸漬液として純水を用いたこと以外は、前記実施例1と同様のレジスト膜に対して同様の操作にて、同様にレジストパターンの形成を行った。

その結果、パターンプロファイルにおいて若干のゆらぎ現象が観察された。

（比較例2）

浸漬液として、200°Cにおける蒸気圧が10⁻¹ torr以下である、すなわち揮発性が極めて低いパフルオロアルキルポリエーテル化合物であるダイキン工業株式会社製、商品名：DEMNUN S-20を用いたこと以外は、前記実

施例 1 と同様のレジスト膜に対して同様の操作にて、同様にレジストパターンの形成を行った。

その結果、露光工程の後に行うスピンドライ工程によって浸漬液の除去が時間をかけても、その他の手段である加熱工程、窒素プロー工程を行っても、除去できず、レジスト膜に浸漬液であるパーフルオロポリエーテル化合物が残留してしまい、結果的にレジストのパターン形成ができなかった。

(比較例 3)

プリズム下面と基板を媒介する媒体を水とした以外は、上記実施例 2 と全く同様の手順で 90 nm ラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを得た。

このレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察したところ、レジストパターンは激しく変質していた。

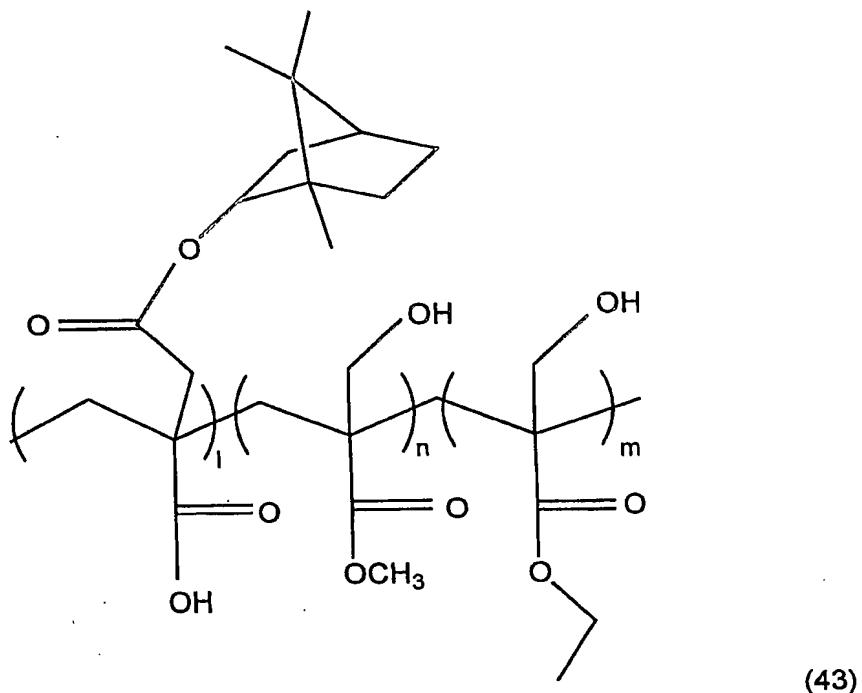
(比較例 4)

プリズム下面と基板を媒介する媒体を水とした以外は、上記実施例 3 と全く同様の手順で 90 nm ラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを得た。

このレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察したところ、パターンプロファイルにおいて、若干のゆらぎ現象が観察された。

(実施例 4)

樹脂成分として、下記化学式 (4 3) で表される繰り返し単位を有する樹脂成分と、この樹脂成分に対して、10 質量% のテトラブトキシメチル化グリコールウリルからなる架橋剤と、1.5 質量% のトリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネートからなる酸発生剤と、0.2 質量% のトリエタノールアミンからなるアミン成分とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分重量を 7.0 質量% としたネガ型レジストを調製した。



(式中、 $1 : m : n = 20 : 40 : 40$ (モル%) である。)

他方、基板上有機系反射防止膜「AR-19」（商品名、Shipley社
5 製）を、スピナーナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で
215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射
防止膜を形成した。この反射防止膜上に、前記ネガ型レジストを、スピナーナーを
用いて塗布し、140°Cにて60秒間プレベークして乾燥させることにより、前
記反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

10 上記基板に対して、「二光束干渉光をプリズムを介して照射することによって、
パターン露光光をシミュレートした二光束干渉露光装置（株式会社ニコン社製の
実験装置）」を用い、浸漬液にパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラ
ン）を、光源に波長193nmのArFエキシマレーザーを用いて、浸漬露光を

行った。なお、用いた装置のプリズム下面是パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、130°Cにて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た90nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

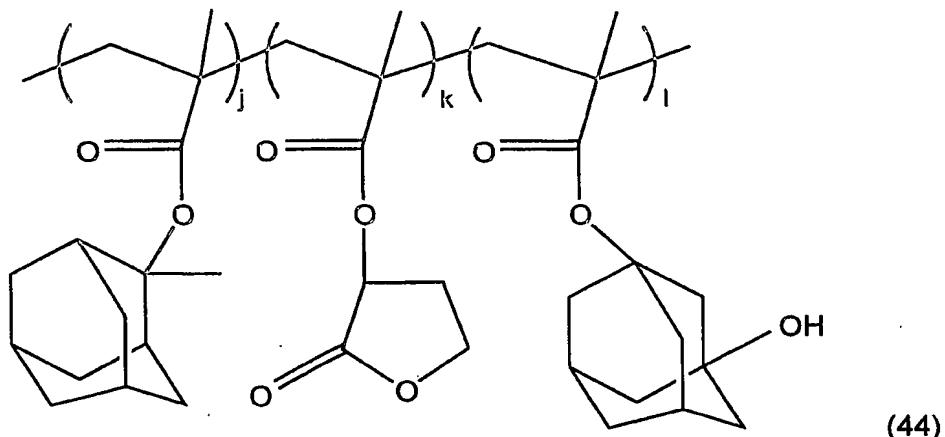
また、このレジストパターンのラインエッジラフネス（LER）を同様にSEMにて観察したところ、2.9nmであった。

（実施例5）

上記実施例4と全く同様の操作にて65nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

（実施例6）

下記の一般式（44）で表される質量平均分子量10000の樹脂成分100質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.5重量部と（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1.0重量部から構成される酸発生剤、トリエタノールアミン0.3重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤1900重量部（質量比6:4）からなるポジ型レジストを調整した。



(式中、 $j : k : l = 50 : 30 : 20$ (モル%) である。)

他方、基板上有機系反射防止膜「AR-19」(商品名、Shiley社
5 製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で
215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射
防止膜を形成した。この反射防止膜上に、前記ポジ型レジストを、スピナーを
用いて塗布し、115°Cにて90秒間プレベークして乾燥させることにより、前
記反射防止膜上に膜厚140nmのレジスト膜を形成した。

10 上記基板に対して、「二光束干渉光をプリズムを介して照射することによって、
パターン露光光をシミュレートした二光束干渉露光装置(株式会社ニコン社製の
実験装置)」を用い、浸漬液にパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)
を、光源に波長193nmのArFエキシマレーザーを用いて、浸漬露光を行つた。
なお、用いた装置のプリズム下面はパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロ
15 フラン)を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、115°Cにて90秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た 50 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

(実施例 7)

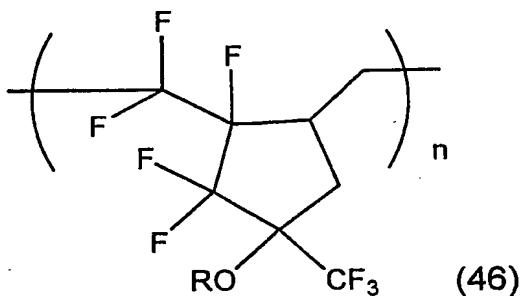
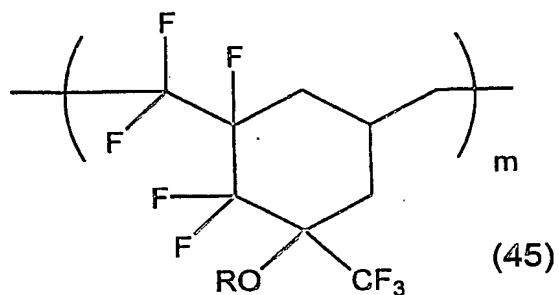
5 上記実施例 6 における、レジスト膜厚を 110 nm とし、さらに露光前のベークを 125 °C にて 90 秒間の条件とした以外は全く同様の手順にて、45 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを形成した。同様に走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

10 (実施例 8)

上記実施例 6 における、酸発生剤をペーフルオロオクチルスルホン酸 5.0 質量部とした以外は全く同様の手順にて、50 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを形成した。同様に走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

15 (実施例 9 : フッ素ポリマー用いたレジストの評価試験 1)

下記の樹脂成分、酸発生剤、および含窒素有機化合物を有機溶剤に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 F 1 を調製した。樹脂成分としては、下記化学式に示した 2 種の構成単位からなる共重合体 100 質量部を用いた。樹脂成分の調製に用いた各構成単位 m、n の比は、m = 50 モル%、n = 50 モル%とした。調製した樹脂成分の質量平均分子量は 10000 であった。



一般式(45)および(46)中、Rは、 CH_2OCH_3 、あるいは、Hである。

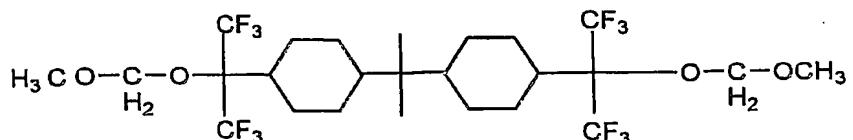
前記酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホ

5 ネート5.0質量部を用いた。

また、前記有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を用いた。

さらに、前記含窒素有機化合物としては、トリイソプロパノールアミン0.4質量部、およびサリチル酸0.1質量部を用いた。

10 また、溶解抑制剤として、次の化学式(47)で表されるフッ素化合物5質量部用いた。



(47)

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物F1を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、
5 Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、前記ポジ型レジスト組成物F1をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で90°C、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚250nmのレジスト膜を形成した。

一方、パーフルオロオクチルスルホン酸（C₈F₁₇SO₃H）であるEF-10
1（トーケムプロダクツ（株）製）の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液25gを10重量%ポリビニルピロリドン水溶液20gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとして保護膜形成用塗布液を調製した。なお、この塗布液のpHは2.7であった。

前記レジスト膜上に、前記保護膜形成用塗布液を塗布し、スピンドライ（回転して乾燥）し、膜厚44nmの保護膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B（ニコン社製、
20 NA（開口数）=0.60、2/3輪帶）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。その後、120°Cで90秒間PEBし、さらに23°Cにて2.38質量%テトラメチルアンモニウム水溶液からなるアルカリ現像液で60秒間現像した。

このようにして得た 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度は 18. 55 mJ / cm² (通常のドライプロセスにおける感度) であつた。

他方、上記パターン形成において、液浸露光処理として、パーフルオロ (2-ブチルーテトラヒドロフラン) からなるフッ素系液体を、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェハーを回転させながら、レジスト膜上に 23 °C にて 1 分間滴下し続けた以外は、同様にしてレジストパターンを形成した。

なお、この部分の工程は、実際の製造プロセスでは、完全液浸状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、液浸液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体 (液浸液) であるフッ素系液体をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度は 18. 54 mJ / cm² (液浸露光処理における感度) であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量は 0. 05 % でフッ素系液体を滴下しない場合と殆ど差がなかった。これにより、パーフルオロ (2-ブチルーテトラヒドロフラン) からなるフッ素系溶媒は液浸プロセスにおいて、レジスト膜に何ら悪影響を及ぼさないと言える。

(実施例 10)

実施例 9において、液浸露光処理として、フッ素系液体であるパーフルオロ (2-ブチルーテトラヒドロフラン) をパーフルオロトリプロピルアミンに変えた以外は同様にして、レジストパターンを形成した。

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかつた。また、露光感度は 19.03 mJ/cm² (液浸露光処理における感度) であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量 2.58% でフッ素系液体を滴下した場合とほとんど差がなかつた。これにより、パーフルオロトリプロピルアミンからなるフッ素系溶媒は液浸プロセスにおいて、レジスト膜に悪影響を及ぼさないと言える。

5 (実施例 11)

後述する実施例 13 におけるポジ型レジスト組成物 F2 をシリコンウェーハ上に回転塗布し 90 °C で 90 秒間加熱し膜厚 150 nm のレジスト塗膜を設けた。
10 これを未露光塗膜という。他方、上記レジスト塗膜に対して密着露光装置 UVES-4500 (リソテックジャパン社製) により、F₂ エキシマレーザー (157 nm) を目視で確認できる大面積 (約 1.0 mm²) 領域を露光した。なお露光量は 40 mJ/cm² であった。次に 120 °C、90 秒間の条件で PEB 処理
15 した。これを露光塗膜という。

次いで、上記未露光塗膜と露光塗膜を沸点が 130 °C であるパーフルオロトリプロピルアミンに浸漬し、浸漬した状態で水晶天秤 (Quarts Crystal Microbalance 以下 QCM と言う) を用いた膜厚測定器であるリソテックジャパン社製「RDA-QZ3」により、最大測定時間を 300 秒間とし両塗膜の膜厚
20 の変化を測定した。

なお、クオーツ基板の周波数変動を測定し、得られたデータは、付属の解析ソフトにて処理を行い、浸漬時間に対する膜厚値のグラフとした。本実施例におけるこのグラフを図 1 に示した。

なお、試料における、露光・未露光での膜厚変動の違いを明らかにするため、
25 各グラフは浸漬時間 0 秒を基準とし、そのときの膜厚値からの差分で表記し、再度グラフにプロットした。つまり、初期膜厚より薄くなれば負の値を、厚くなれば正の値を示すことになる。膜厚変動値の正の方向で示した最大値および負の方

向で示した最大値を各試料ごとに求めた。正あるいは負への挙動がなかった場合は、その値を0 nmとした。

測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量は未露光塗膜において1.26 nmであり、露光塗膜において1.92 nmであった。10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0 nm、露光塗膜で0.49 nmであった。

（実施例12）

実施例11において、パーフルオロトリプロピルアミンをパーフルオロ（2-ブチルーテトラヒドロフラン）に変えた以外は、同様にしてQCMによる両塗膜の膜厚の変化を測定した。

なお、本実施例におけるこのグラフを図2に示した。

測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量は未露光塗膜において1.62 nmであり、露光塗膜において2.76 nmであった。10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0 nm、露光塗膜で0 nmであった。

（実施例13）

実施例9のポジ型レジスト組成物F1において用いた一般式（45）および（46）で表される樹脂成分100重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを2.0重量部、アミン類であるトリドデシルアミンを0.6重量部、固体分濃度が8.5重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、ポジ型レジスト組成物F2を得た。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物F2を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、シプレー社製）を、スピナナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82 nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物F2をスピナナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で95°C、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚102 nmのレジスト層を形成した。

そして、評価試験2として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムとパーフルオロトリプロピルアミンからなるフッ素系溶媒と193 nmの2本の光束干渉による実験（二光束干渉実験）を行った。同様の方法は、前記非特許文献2（J. Vac. Sci. Technol. B (2001) 19(6) p2353-2356）にも開示されており、実験室レベルで簡易にラインアンドスペースパターンが得られる方法として公知である。

本実施例における浸漬露光においては保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、上記フッ素系溶媒層を形成した。

なお、露光量は、ラインアンドスペースパターンが安定して得られる露光量を選択し、マスクを介して露光した後、上記フッ素系液体を拭き取り、次に11 5 °Cで90秒間の条件でPEB処理した。

その後、さらに23 °Cにて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像処理を行った。

その結果、65 nmのライアンドスペース（1:1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は11.3 mJ/cm²そのパターン形状はややT-トップ形状であるが、良好なものであった。

（実施例14）実施例13において、レジスト膜とフッ素系溶媒の間に実施例9で用いた保護膜形成用塗布液を塗布し、95 °Cにて60秒間加熱乾燥し、膜厚35 nmの保護膜を形成した以外は、実施例13と同様にして、二光束干渉実験によるパターン形成を行った。

その結果、90 nmのライアンドスペース（1:1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は10.4 mJ/cm²そのパターン形状は矩形状の良好なものであった。

（実施例15）

実施例13において、レジスト膜厚を102 nmから125 nmに変え、さらに該レジスト膜とフッ素系溶媒の間に実施例9で用いた保護膜形成用塗布液を塗

布し、95°Cにて60秒間加熱乾燥し、膜厚35nmの保護膜を形成した以外は、実施例13と同様にして、二光束干渉実験によるパターン形成を行った。

その結果、65nmのライアンドスペース（1:1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は7.3mJ/cm²そのパターン形状は矩形状の
5 非常に良好なものであった。

（実施例16）

実施例13において、使用してポジ型レジスト組成物F2を実施例1で用いたポジ型レジスト組成物1に変え、プレベーク温度を125°Cとしレジスト膜厚を95nmに変え、さらに該レジスト膜とフッ素系液体の間に実施例9で用いた保護膜形成用塗布液を塗布し、95°Cにて60秒間加熱乾燥し、膜厚35nmの保護膜を形成した以外は、実施例13と同様にして、二光束干渉実験によるパターン形成を行った。

その結果、90nmのライアンドスペース（1:1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は14.8mJ/cm²そのパターン形状は矩形状
15 の良好なものであった。

（実施例17）

実施例1において使用した浸漬液であるペーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を、沸点が174°Cであるペーフルオロトリブチルアミンに変えた以外は実施例1と同様にして、2光束干渉実験によるパターン形成を行った。

これにより得られた65nmラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ（ラインの部分的狭隘化）現象等の不良化現象は全く観察されなかった。さらに得られたパターンに対して、集束イオンビームSEM（FEI社製Altra835）にて断面形状を観察したところ、断面形状は矩形の良好なものであること分かった。

（実施例18）

実施例1において使用した浸漬液であるパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を、沸点が215°Cであるパーフルオロトリペンチルアミンに変えた以外は実施例1と同様にして、2光束干渉実験によるパターン形成を行った。

これにより得られた65nmラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ（ラインの部分的狭隘化）現象等の不良化現象は全く観察されなかった。さらに得られたパターンに対して、集束イオンビームSEM（FEI社製Alta 835）にて断面形状を観察したところ、断面形状は矩形の良好なものであること分かった。

10

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明にかかる液浸露光プロセス用浸漬液は、液浸露光工程に用いることにより、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを製造することができる点で有用であり、特に、慣用のどのようなレジスト組成物を用いてレジスト膜を構成しても、液浸露光工程においてレジストパターンがTートップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れや、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がないレジストパターンの製造に適している。

また、本発明にかかる液浸露光プロセス用浸漬液を用いたレジストパターン形成方法は、レジスト膜上に直接上記浸漬液を配置した場合でも、レジスト膜上に保護膜を形成し、該保護膜上に本発明の浸漬液を設けた場合でも、優れたレジストパターンを製造することができる点で有用である。

参考文献(Reference)

25 1. Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Va

c. S c i. T e c h n o l. B) ((発行国) アメリカ)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁.

2. J o u r n a l o f V a c u u m S c i e n c e & T e c h n o
5 l o g y B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. V a
c. S c i. T e c h n o l. B) ((発行国) アメリカ)、2001年、第1
9巻、6号、2353-2356頁.

3. P r o c e e d i n g s o f S P I E V o l. 4 6 9 1 (プロシード
10 イングスオブエスピーアイ) ((発行国) アメリカ) 2002年、第4691巻、
459-465頁.

請求の範囲

1. 液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセス用浸漬液であって、
前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が 70 ~ 270 °C
5 であるフッ素系液体から構成されていることを特徴とする液浸露光プロセス用浸
漬液。
2. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するま
での経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きい所定厚さの
10 該浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジスト
パターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項 1 に記載の液
浸露光プロセス用浸漬液。
3. 前記フッ素系液体の沸点が 80 ~ 220 °C であることを特徴とする請求項 1
15 に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。
4. 前記フッ素系液体がパーフルオロアルキル化合物であることを特徴とする請
求項 1 に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。
- 20 5. 前記パーフルオロアルキル化合物がパーフルオロアルキルエーテル化合物で
あることを特徴とする請求項 4 に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。
6. 前記パーフルオロアルキル化合物がパーフルオロアルキルアミン化合物であ
ることを特徴とする請求項 4 に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。
- 25 7. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが (メタ) アク
リル酸エステル単位からなるポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の

液浸露光プロセス用浸漬液。

8. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがジカルボン酸の酸無水物含有構成単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

9. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがフェノール性水酸基含有構成単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

10

10. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがシルセスキオキサン樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

15

11. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

20

12. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがジカルボン酸モノエステル単位を有するポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

25

13. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがフッ素含有ポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

14. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪

族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するフッ素含有ポリマーであることを特徴とする請求項13に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

- 5 15. 液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、
基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、
前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸点が70～270°C
であるフッ素系液体から構成されている浸漬液を、前記レジスト膜上に、直接配
置する工程、
- 10 前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前
記レジスト膜を加熱処理する工程、
次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むレジ
ストパターン形成方法。
- 15 16. 液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、
基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に保
護膜を形成する工程、前記露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、その沸
点が70～270°Cであるフッ素系液体から構成されている浸漬液を、前記保護
膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液と保護膜を介して選択的に前記レジスト
膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、
前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むレジストパー
ン形成方法。
- 20 17. 前記フッ素系液体の沸点が80～220°Cであることを特徴とする請求項
15または16に記載のレジストパターン形成方法。
- 25 18. 前記フッ素系液体がパーフルオロアルキル化合物であることを特徴とする

請求項 1 5 または 1 6 に記載のレジストパターン形成方法。

1 9. 前記パーフルオロアルキル化合物がパーフルオロアルキルエーテル化合物であることを特徴とする請求項 1 8 に記載のレジストパターン形成方法。

5

2 0. 前記パーフルオロアルキル化合物がパーフルオロアルキルアミン化合物であることを特徴とする請求項 1 8 に記載のレジストパターン形成方法。

10 2 1. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーがフッ素含有ポリマーであることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載のレジストパターン形成方法。

15 2 2. 前記レジスト膜を形成するレジスト組成物のベースポリマーが (i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii) アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a 1) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するフッ素含有ポリマーであることを特徴とする請求項 2 1 に記載の液浸露光レジストパターン形成方法。

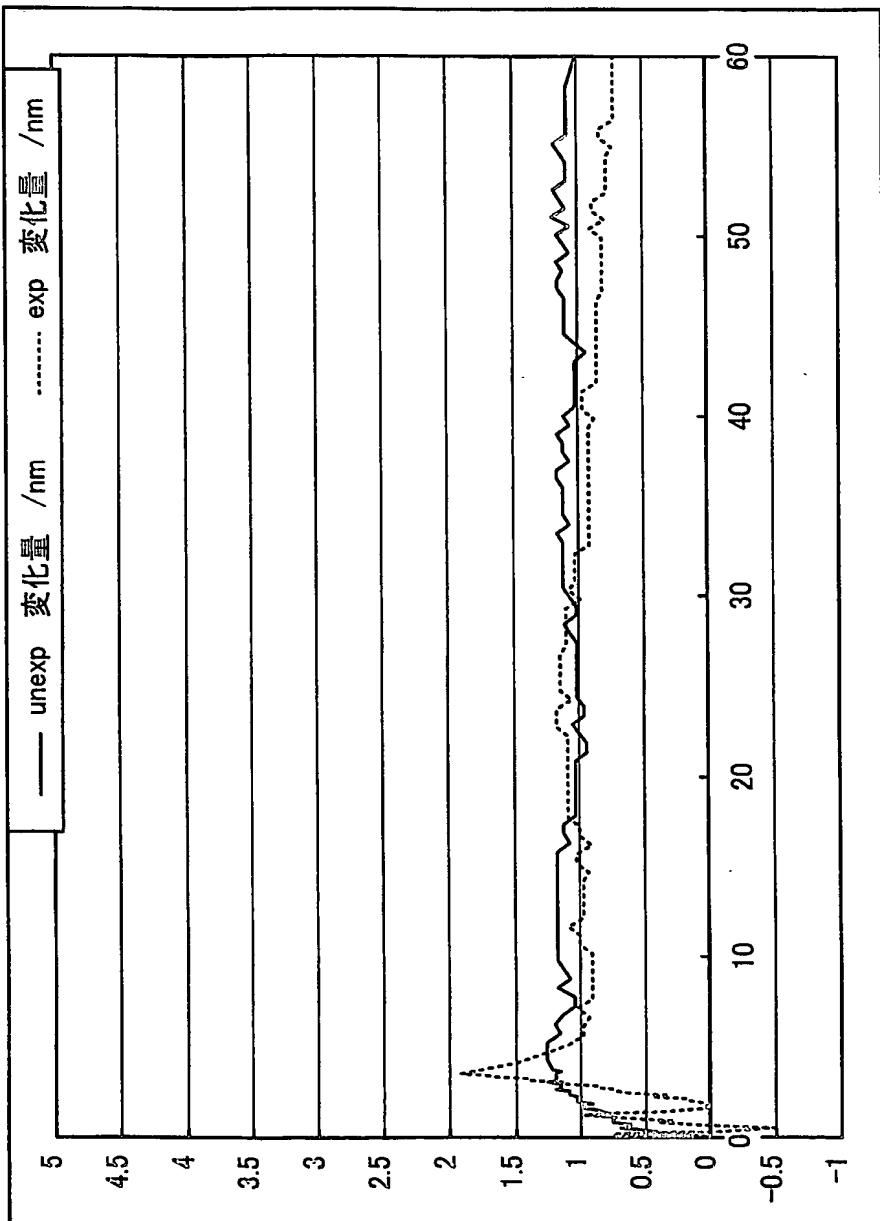
Resist: ポジ型レジスト組成物F1

Solvent: パーフルオロトリプロピルアミン

E(nm) 負(nm)

Unexposed	最大変動値 (10s 間)	1.26	0.00
Exposed	最大変動値 (10s 間)	1.92	-0.49

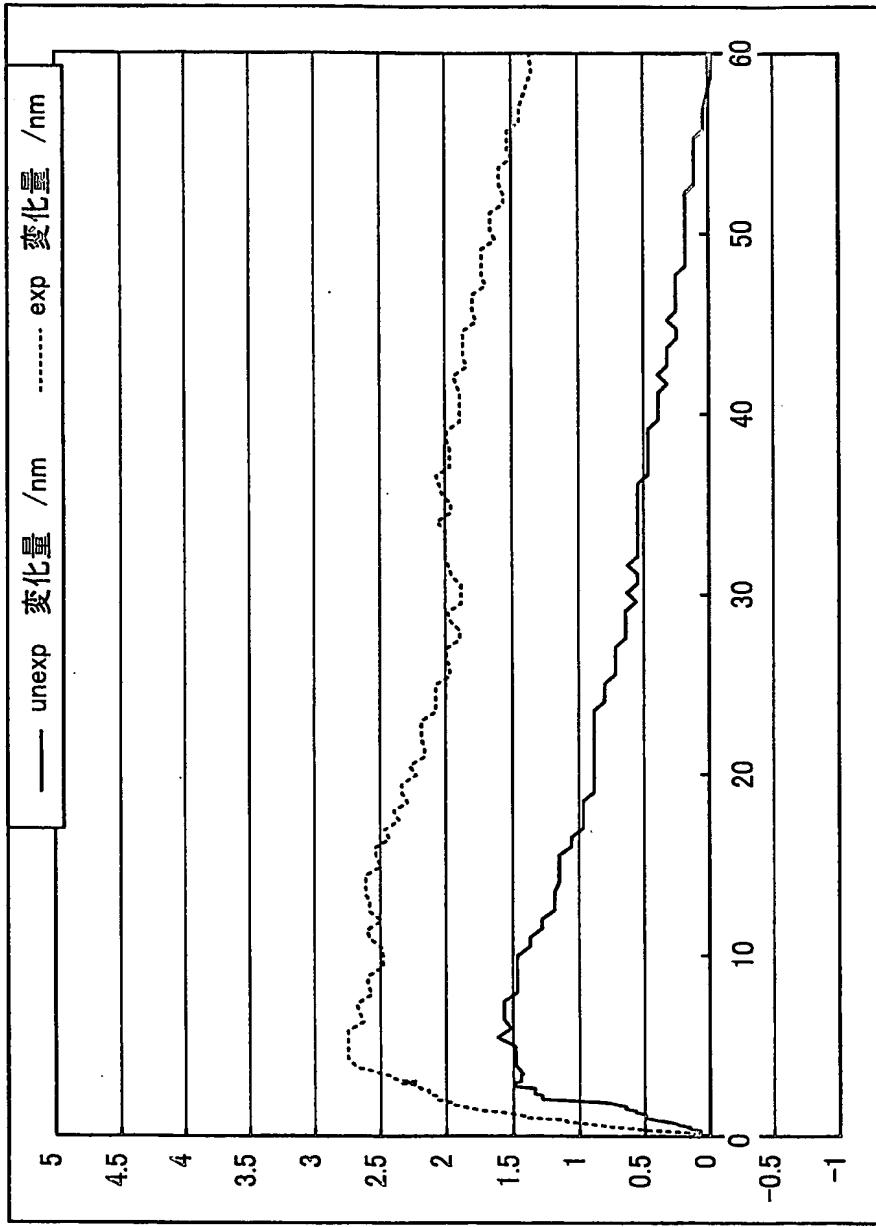
第1図



Resist: ポジ型レジスト組成物F1
 Solvent: パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン)
 正(nm) 負(nm)

最大変動値 (10s 間)	1.26	0.00
最大変動値 (10s 間)	1.92	-0.49
Unexposed		
Exposed		

第2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/002747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/027, G03F7/038, G03F7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/027, G03F7/038, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI Web of Science
INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.), 30 September, 1999 (30.09.99), Page 19, line 23 to page 20, line 6 & AU 9927479 A	1-22
A	JP 10-303114 A (Nikon Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Par. No. [0032] (Family: none)	1-22
A	JP 10-340846 A (Nikon Corp.), 22 December, 1998 (22.12.98), Par. No. [0026] (Family: none)	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2004 (31.05.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/002747
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-168866 A (Canon Inc.), 14 June, 1994 (14.06.94), & EP 605103 A1 & US 5610683 A	1-22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/002747

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/027, G03F7/038, G03F7/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/027, G03F7/038, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI
 Web of Science
 INSPEC

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 99/49504 A1(株式会社ニコン) 1999.09.30 第19頁23行-第20頁6行 & AU 9927479 A	1-22
A	JP 10-303114 A(株式会社ニコン) 1998.11.13 【0032】 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 10-340846 A(株式会社ニコン) 1998.12.22 【0026】 (ファミリーなし)	1-22

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 31.05.2004	国際調査報告の発送日 22.6.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 岩本 勉 電話番号 03-3581-1101 内線 3274 2M 9355

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 6-168866 A(キヤノン株式会社) 1994.06.14 第1頁 & EP 605103 A1 & US 5610683 A	1-22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.